

## Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: JP 63221169 A, JP 94076556 B2

Sep 14, 1988

L6: Entry 1 of 1

File: DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1988-302733  
DERWENT-WEEK: 198843  
COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carbon fibre reinforced composite polymer compsn. - comprises epoxy gp. cpd. polymer contg. carboxylic acid (anhydride) gp. and carbon fibre which converts acidic gp. to alkali metal salt

PATENT-ASSIGNEE:  
ASSIGNEE  
SHOWA DENKO KK

CODE  
SHOW

PRIORITY-DATA: 1987JP-0053074 (March 10, 1987)

PATENT-FAMILY:	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
PUB-NO			006	
<u>JP 63221169 A</u>	September 14, 1988		005	C08L101/08
JP 94076556 B2	September 28, 1994			

APPLICATION-DATA:	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
PUB-NO			
JP63221169A	March 10, 1987	1987JP-0053074	
JP94076556B2	March 10, 1987	1987JP-0053074	
JP94076556B2		JP63221169	Based on

INT-CL (IPC): C08J 5/06; C08J 5/24; C08K 5/15; C08K 7/06; C08K 9/02; C08L 23/12; C08L 101/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP63221169A  
BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (A) a cpd. contg. epoxy gp., (B) polymer cpd. contg. carboxylic acid gp. or its anhydride gp. on linear or branched chain or its mixt. with a polymer cpd. other than (A) and (C) carbon fibre converting the acidic functional gp. on its surface into alkali metal salt.

(A) is pref. a monomer (e.g. glycidyl methacrylate, styrene oxide, epichlorohydrin, etc) or its oligomer or epoxy resin. (B) is copolymer of unsatd. monomer contg. carboxylic acid gp. or its anhydride gp. and copolymeri- gp. with polyolefin.. (C) is prepd. contacting carbon fibre with an alkaline substance (e.g. NaOH, KOH, etc.). The metal salt on (C) is coupled with (B) to bond firmly (B).

USE/ADVANTAGE - The compsn. improves bending strength and bending elastic modulus without degrading the performance of carbon fibre. It is used for preparing sport goods, parts for space ships, and shielding material for electric waves.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CARBON FIBRE REINFORCED COMPOSITE POLYMER COMPOSITION COMPRISE EPOXY GROUP COMPOUND POLYMER CONTAIN CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE GROUP CARBON FIBRE CONVERT ACIDIC GROUP ALKALI METAL SALT

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-221169

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月14日

C 08 L 101/00

LSY

7019-4J

C 08 J 5/06

CFC

6363-4F

5/24

CFC

6363-4F

C 08 K 5/15

KET

6845-4J

7/06

KCJ

6845-4J

C 08 L 23/12

KFT

6845-4J

LCS

7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維複合高分子組成物

⑯ 特 願 昭62-53074

⑰ 出 願 昭62(1987)3月10日

⑱ 発 明 者 平 尾 庸 介 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 菊地 精一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素繊維複合高分子組成物

## 2. 特許請求の範囲

(A) エポキシ基を有する化合物

(B) 直鎖中もしくは分岐鎖中にカルボン酸基もしくはその無水物基を有する高分子化合物又は該高分子化合物とエポキシ基を有する化合物以外の他の高分子化合物との混合物

(C) 表面の酸性官能基をアルカリ金属塩とした炭素繊維

からなる炭素繊維複合高分子組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素繊維をフィラーとして強化した高分子複合材料に関するものである。

(従来の技術)

炭素繊維で補強された樹脂等の複合材料はスポーツ用品、レジャー用品、宇宙航空用材料、電磁波シールド用材料等幅広い分野にわたってその用途

が開発が進められている。

炭素繊維のもつ優れた特性としての比強度、比弾性率を生かした分野また優れた電気伝導性を生かした分野等今後更にその用途は広がっていくことが予想される。

しかし複合化時、マトリックスとの接着強度が弱く、素材のもつ特性を十分に生かしきれていないことは現在この分野において克服すべき最大の問題点であり、この改善を計るため種々の提案がなされている。

炭素繊維の改質としては酸化処理が代表的な手法として挙げられる。酸化処理法としては気相酸化法、薬品による液相酸化法、炭素繊維の電気伝導性を利用した電解酸化法等があり、商業プラントにおいては効率性、制御性から電解法が最も広く採用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記いずれの処理法を採用しても過度の酸化処理は炭素材料そのものの劣化をもたらすためおのずからその処理には限度があり、酸化処理後、サ

イジニング処理或いはカップリング剤処理され市販されている炭素繊維をそのままフィラーとして高分子材料と複合化しても必ずしも高分子材料との良好な接着性を示さない。例えばマトリックスとしてポリオレフィンを用いた場合、接着性が悪く、引張り破断後の断面観察ではマトリックスとフィラーの界面でのすべり抜け現象が頻繁に見られ、個々のもつ特性から期待されるコンポジット性能を大きく下回る特性しか得られていない。その他の種々の、マトリックスとなり得る高分子材料に対しても、素材に応じ期待されるコンポジット特性の達成度は異なるがいずれにしても十分満足なものとはいえない。

ここにいうコンポジット特性の達成度の指標としては例えば引張強度については長繊維の場合、体積含有率比による加成型での評価が一般的に使用され、また短繊維の場合には更に複雑であり、Kelly-Tysonの式等が用いられる。

以上に述べたように従来の技術では炭素繊維の表面改質のみでは十分な接着性を得るに至らない

ため、マトリックスがポリオレフィンの場合、複合化にあたり変性ポリマーを組成の一部として加えることも試みられている。例えばオレフィンとエポキシ基を有しラジカル共重合し得る不飽和モノマーとの共重合体又はグラフト重合体、或いはオレフィンと不飽和ジカルボン酸またはその無水物との共重合体又はグラフト重合体等の変性ポリオレフィンである。

これらの組み合わせ、即ち酸化処理後サイジング処理或いはカップリング剤処理をした市販炭素繊維と変性ポリオレフィン及びマトリックスとなるポリオレフィンの単独或いはコポリマーとの組み合わせにより得られる複合材料ではこれらの処理を施さない場合と比較すれば力学的評価での向上がみられる場合もあるが素材の特性から期待できるものに対しては低いものであり、破断面観察結果でも依然としてすべり抜け状態が多くみられる等まだ改善の余地は大きい。

またその他の炭素繊維表面の改質方法としては、各種ポリマーのグラフト或いは被覆等種々提案さ

れているものの、工程の複雑化等によるコスト面、及びその処理による効果面から広く採用されるまでには至っていない。

本発明者は炭素繊維の特性を低下させることなく、容易な処理と既存物質との組み合わせにより優れた特性を示す複合材を得ることを目的として鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は炭素繊維(黒鉛繊維を含む)と高分子化合物との複合組成物であって、

(A) エポキシ基を有する化合物

(B) 直鎖中もしくは分岐鎖中にカルボン酸基もしくはその無水物基を有する高分子化合物又は該高分子化合物と他の高分子化合物であってエポキシ基を有する化合物以外的高分子化合物との混合物

(C) 表面の酸性官能基をアルカリ金属塩とした炭素繊維

からなることを特徴とする。

本発明によれば炭素繊維の特性を低下させるこ

となく、炭素繊維と高分子材料との接着性を向上させることにより、優れた特性を示す炭素繊維強化高分子複合組成物を得ることができる。

本発明者は先に表面の酸性基をアルカリ金属塩とした炭素繊維と高分子からなる組成物であって、該高分子中の直鎖中もしくは分岐鎖中にエポキシ基をもつ高分子を少くとも一部含むことを特徴とする複合組成物の特許を出願した。

本発明はこれをさらに研究した結果、炭素繊維表面の酸性基をアルカリ金属塩とした部分とエポキシ基が反応後、さらにカルボン酸基もしくはその無水物基との反応性を利用してさらに優れた性能の複合組成物としたものである。

複合組成物の特性については熱硬化性の場合には層間剪断強度(ILSS)等により接着力を評価することができ、熱可塑性の場合にはILSS等で直接の評価はできないものの得られた組成物の機械的特性の向上をみればそれが接着性向上によることは明らかであり、これにより評価することができる。

炭素繊維の表面に生成する酸性基とは  $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $=O$ 、及びこれらの複合したラクトン型等である。

炭素繊維の表面にこれらの酸性基をつけるには炭素繊維を気相（例えば空気）酸化、電解酸化、液相酸化等の処理を行なえばよい。

炭素繊維の表面には表面処理としての酸化処理を施す前にも少量ではあるが酸性基が存在していることは文献（「炭素繊維」大谷杉郎編 p 222 昭和58年近代編集社刊）でも報告されている。しかし、自然に生ずる酸性基はわずかであるので、一般的には前記したような方法で酸化処理を行なう。そして望ましくは  $10^{-5}$  当量/g (CF) 以上の酸性基をつける（CFとは炭素繊維の英名略称）。その上限は炭素繊維の種類によって異なるが、繊維の損傷による機械的強度の低下をもたらさない程度で処理を停止すべきであり、例えば PAN 系では  $5 \times 10^{-3}$  当量/g (CF) 程度である。

使用される炭素繊維は PAN 系、ピッチ系、気相成長系等公知のすべての炭素繊維であり、これら

は炭化繊維、黒鉛化繊維等熱処理条件の如何にかかわらず使用することができる。

炭素繊維の表面の酸性基をアルカリ金属塩にするにはこの炭素繊維とアルカリ性物質（ $NaOH$ 、 $KOH$ 等）を接触させればよく、アルカリ性物質を含む雰囲気下に炭素繊維を存在させて実施する気相法、液中に炭素繊維を浸漬、あるいは塗布する方法等表面の酸性基の中和が達成できるならばいずれの方法も用いることができる。液中処理したものはその後水洗、乾燥して使用する。

本発明はこのように表面処理した炭素繊維と高分子化合物との複合材であるが、エポキシ基を有する化合物を、炭素繊維表面の酸性基をアルカリ金属塩としたものとカルボン酸基又はその無水物基を有する高分子化合物とのカップリング剤的に用いるものである。

エポキシ基を有する化合物としてはモノマー、オリゴマー、高分子のいずれでもよく、モノマー又はオリゴマーとしてはメタクリル酸グリシジル、ステレンオキサイド、エピクロルヒドリン等及び

公知の方法により得られるオリゴマーであり、また高分子としてはビスフェノール A 系その他エポキシ樹脂として製造、市販されているものが用いられる（垣内弘編「エポキシ樹脂」（昭晃堂昭和54年6月発行）第51頁ないし第105頁参照）。

直鎖中もしくは分岐鎖中にカルボン酸基もしくはその無水物基を有する高分子化合物としてはカルボン酸基あるいはその無水物基を有し、ラジカル共重合し得る不飽和モノマーとポリオレフィン等との共重合体もしくはグラフト重合体等を挙げることができる。

本発明の組成物は後述するようにエポキシを有する化合物、カルボン酸基等を有する高分子化合物は極くわずかの量で効果があるので、これらの化合物以外にポリオレフィン、エチレン-酢ビ共重合体等の高分子化合物を含めることができる。この場合、例えばポリプロピレンを併用する場合、カルボン酸基等を有する化合物としては、ポリプロピレンとのなじみを考え、ポリプロピレンとグラフト重合し得る不飽和モノマーとの共重合体が

適しており、例えば市販されている商品としてアドマー（三井石油化学（株）製の商標）がある。

次に本発明の組成物における組成比について説明する。エポキシ基を有する化合物は炭素繊維表面のアルカリ金属塩により開環が促進され、その開環したものがカルボン酸基あるいはその無水物基を有する化合物とこれらの基を通して結合するものであるから、これらの化合物の量はその中のエポキシ基、カルボン酸基あるいはその無水物基の量が前記アルカリ金属塩と当量ないしそれ以上含むようにすることが望ましいが、しかし実験結果によれば、これ以下の量であってもかなりの効果が認められる。その量の上限については特に制限はないが、組成物の特性、用途を考え、また上記以外の高分子化合物の併用等から適宜定めることができる。

本発明の組成物中の炭素繊維の量は用途によってかなり広範囲に変えることができ、少ないもので1~2%（重量%、以下同じ）から多いものでは60%位まで用いられる。

これらの複合組成物の混合あるいはさらに成形する方法としては高分子化合物の中に熱可塑性樹脂を含める場合、先に炭素繊維をエポキシ基を有する化合物で処理し、次いでカルボン酸基もしくはその無水物基を有する高分子と熱可塑性樹脂とをドライブレンドした後混練押出機を用いてペレット化又は射出成形する方法や初めからこれらをドライブレンド後混練押出機を用いて複合化することが一般的である。

また熱硬化性高分子を用いる場合はドライブレンド後熱硬化する方法の他に一旦炭素繊維のプレプレグ組成物とした後望まれる形状となし、熱硬化することもできる。

#### (作用)

炭素繊維の表面の酸化処理により得られた酸性官能基をアルカリ金属塩に転化したことによりエポキシ基の開環が促進され、続いて開環したものとカルボン酸基もしくはその無水物基が化学的に結合した結果従来の方法により製造された炭素繊維強化高分子材料を上回る特性をもつ複合材料が

得られたものと考えられる。

得られたものと考えられる。

炭素繊維は酸処理後アルカリ塩とすることが必要であり、これを例えば有機酸のアルカリ金属塩を別につくり、これを炭素繊維の表面に付着させても本発明のような効果は得られない。

#### (効果)

本発明によれば炭素繊維の特性を低下させることなく、簡単な処理及び特定高分子の組合せにより、後に実施例に示すように曲げ強さ、曲げ弾性率等の機械的特性を向上することができる。

#### (実施例)

(1) 炭素繊維とメタクリル酸グリシジンとの反応

市販のPAN系炭素繊維(東邦ペスロン製: HTA-C6)を55℃で6 Hr アセトン抽出しサイジング剤を除去した(この時点での表面状態は炭化後酸化処理を施した状態である)。

乾燥後過剰のKOH水溶液(1/50規定)を投入後HCl水溶液(1/50規定)で逆滴定し、炭素繊維表面の全酸性基を定量したところ $4 \times 10^{-5}$  当量/

g(CF)であった。

サイジング剤除去後乾燥した炭素繊維を10倍当量のKOH水溶液中に浸漬し、80℃で4 Hr 処理した後水洗した。水洗終了後100℃で真空乾燥し、表面の酸性基をアルカリ金属塩とした炭素繊維を得た。

次に上記処理済の炭素繊維30g、メタクリル酸グリシジン300ml、溶媒としてニトロベンゼン700ml、ラジカル重合禁止剤としてN-フェニル-β-ナフチルアミン2gをセパラブルフラスコに入れ攪拌しながら120℃で2時間処理した。反応終了後メタノールを投入してポリマーを析出させ濾過により分離した。濾紙上に残ったポリマーと炭素繊維をクロロホルムにて抽出後乾燥し、エポキシ基をもつモノマーと反応させた炭素繊維を得た。

(2) 炭素繊維とステレンオキサイドとの反応

特開昭58-180615に示した方法により、水素ガスをキャリアとして、鉄の超微粉末をニチアルアルコール中に分散させた液を反応管内に噴射

する方法で得た気相成長炭素繊維を60% HNO<sub>3</sub>, 100℃の条件で、48 Hr 酸化処理を施した。処理後pH7になるまで水洗した。

この状態で実施例1と同様の手法で定量した表面の全酸性基は $5 \times 10^{-4}$  当量/g(CF)であった。水洗に引き続き10倍当量のKOH水溶液中に浸漬し80℃で2 Hr 処理した後水洗した。

水洗終了後100℃で真空乾燥し、表面の酸性基をアルカリ金属塩とした炭素繊維を得た。

次に上記処理済の炭素繊維30g、ステレンオキサイド250ml、溶媒としてニトロベンゼン750mlをセパラブルフラスコに入れ攪拌しながら110℃で3時間処理した。反応終了後メタノールを投入してポリマーを析出させ濾過により分離した。濾紙上に残ったポリマーと炭素繊維をクロロホルムにて抽出後乾燥し、エポキシ基をもつモノマーと反応させた炭素繊維を得た。

(3) カルボン酸変性ポリプロピレン

ポリプロピレン(商標名: ショウアロマー, 銘柄: MA510)100g、無水マレイン酸(東

京化成装) 75g、過酸化ベンゾイル(東京化成製) 0.75gを溶媒としたキシレン1.6ℓ中に入れ120℃で2.5時間反応させた。反応終了後アセトンを加えポリマー析出後、再溶解、再沈殿により未反応モノマーを洗い出しカルボン酸無水物基を含有する変性ポリプロピレンを得た。

グラフト量は赤外吸収スペクトルにより検量した。グラフト量は0.4重量%であった。

#### (4) 比較炭素繊維

市販の炭素繊維(東邦ベスロン製 HTA-C6)をそのまま用いた。なおこの繊維はメーカー側にて酸化処理及びサイジング剤付与がなされている。

#### (5) 比較炭素繊維

上記の炭素繊維を実施例1に示す、アセトン抽出によるサイジング剤除去処理までを施したもの。即ち炭素繊維に酸化処理のみを施した表面状態に相当する。

#### (6) 比較炭素繊維

上記(5)の炭素繊維を(1)と同様な手法で、表面の酸性基をアルカリ金属塩とする処理までを施した

もの。

#### (7) 比較炭素繊維

(2)に示す、気相成長炭素繊維を酸化処理まで施したもの。

#### (8) 比較炭素繊維

(2)と同様の処理手順で、気相成長炭素繊維を表面の酸性基をアルカリ金属塩とする処理までを施したもの。

#### (9) 比較炭素繊維

(2)の方法により気相中で生成したままの炭素繊維。

#### 00 複合材の作成及びその特性

前記した夫々の炭素繊維、カルボン酸無水物基を有する変性ポリプロピレン及びポリプロピレン(商標名;シヨウアロマー銘柄:MA510)を表1に示す配合割合にてラボプラストミル(東洋精器製作所製:形式28-125,ローラミキサ一型式R-60)を用い混練した。炭素繊維はPAN系は長さ約6mmのものをを用いたが、混練後は平均300 $\mu$ mとなった。また気相法の炭素繊維は

微細なものを用いた。

#### 混練条件

温度	170℃
時間	樹脂練り 5分
	炭素繊維投入 "
	混練 "

得られた混練物を一旦冷却後平均2~4mm立方のサイズに切断し熱板プレスを用い220℃で成形した。平板から所定のサイズに試験片を打ち抜き、曲げ強度、曲げ弾性率、引張り強度、アイゾット衝撃試験に供した。

結果をまとめて表1に示す。

PAN系炭素繊維、気相成長炭素繊維ともに本法による組み合わせで得られた複合体の特性はその組み合わせの1つを欠いた場合に比べ大きく向上することが明らかとなった。

表 1

	配 合 (重量%)			特 性			
	ポリプロピレン	カルボン酸変成 ポリプロピレン	炭素繊維の種類, 処理法, 量	曲げ強さ ( $\text{kg/cm}^2$ )	曲げ弾性率 ( $\text{kg/cm}^2$ )	引張り強さ ( $\text{kg/cm}^2$ )	アイゾット衝撃値 ( $\text{kg}\cdot\text{cm/cm}$ )
実施例 1	80	5	(1)の処理繊維 15%	927	53500	581	15.1
" 2	65	5	" 30%	1253	92000	773	18.6
比較例 1	85	-	" 15%	516	33800	365	4.8
" 2	70	-	" 30%	588	48100	467	8.3
" 3	80	5	(4)の繊維 15%	750	48500	490	6.5
" 4	65	5	" 30%	892	73500	560	11.9
" 5	65	5	(5)の繊維 30%	821	64300	577	13.0
" 6	65	5	(6)の処理繊維 30%	766	60000	559	10.8
実施例 3	75	10	(2)の処理繊維 15%	661	48900	465	9.6
" 4	60	10	" 30%	835	62200	516	11.6
比較例 7	85	0	(2)の処理繊維 15%	382	26500	403	4.4
" 8	70	0	" 30%	459	34100	428	7.1
" 9	75	10	(7)の繊維 15%	480	39900	420	6.0
" 10	60	10	" 30%	567	48000	461	8.2
" 11	60	10	(8)の処理繊維 30%	591	50100	450	6.8
" 12	60	10	(9)の繊維 30%	370	34300	410	3.7